

## Copper foil with good chemicals-resisting and heat-resisting characteristics for printed circuit board

**Publication number:** CN1260684

**Publication date:** 2000-07-19

**Inventor:** KATZKU TOHARA (JP); TSUKASA TANHAKO (JP);  
AKIO TOI (JP)

**Applicant:** MITSUI MINING & SMELTING CO (JP)

**Classification:**






- international: **C25D3/56; C25D7/00; C25D11/38; H05K1/09;  
H05K3/38; C25D3/56; C25D7/00; C25D11/00;  
H05K1/09; H05K3/38;** (IPC1-7): H05K3/38; C25D7/06

- European: H05K3/38C4

**Application number:** CN19991025861 19991130

**Priority number(s):** JP19980340616 19981130

**Also published as:**

 EP1006763 (A2)  
 US6329074 (B1)  
 JP2000165037 (A)  
 EP1006763 (A3)  
 EP1006763 (B1)

more >>

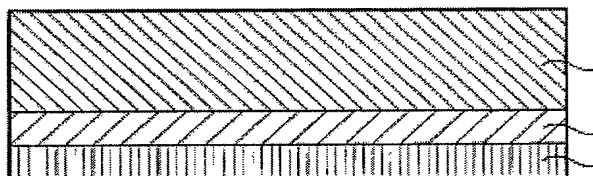
[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1260684

Abstract of corresponding document: **EP1006763**

This invention provides a copper foil for a printed wiring board, which comprises a copper foil, an alloy layer (A) comprising copper, zinc, tin and nickel which is formed on a surface of the copper foil, said surface to be brought into contact with a substrate for a printed wiring board, and a chromate layer which is formed on a surface of the alloy layer (A). The copper foil for a printed wiring board has the following features: even if a printed wiring board is produced using a long-term stored copper foil, the interface between the copper foil and the substrate is only slightly corroded with chemicals; even if the copper foil contacts a varnish containing an organic acid, e.g., a varnish for an acrylic resin, in the formation of a copper-clad laminate, the bond strength is sufficient. Even if a printed circuit board made by using the copper foil is placed in a high temperature environment, e.g., in an engine room of an automobile, for a long period of time, blistering of the copper circuit from the substrate due to deterioration of the interface between the copper circuit and the substrate does not take place.

*Fig. 1*



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

3n1k-047-  
p67-CN  
0A  
ref ①

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H05K 3/38  
C25D 7/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99125861.4

[43]公开日 2000年7月19日

[11]公开号 CN 1260684A

[22]申请日 1999.11.30 [21]申请号 99125861.4

[30]优先权 特开2000-165037

[32]1998.11.30JP [33]JP [31]340616/1998

[71]申请人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 藤原和久 丹博司

藤井光男 津岛正伸

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

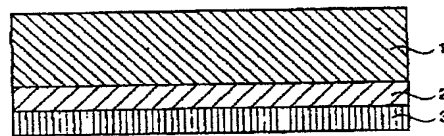
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有优良的耐化学性和耐热性的用于印刷线路板的铜箔

[57]摘要

用于印刷线路板的铜箔,包含铜箔、形成于铜箔一面  
上含铜、锌、锡和镍的合金层(A),所述面要与用于印刷  
线路板的基材接触,和形成于合金层(A)一面上的铬酸  
盐层。其特点是:即使印刷线路板用经长期贮存的铜箔  
制得,铜箔与基材间界面也只是稍微被化学试剂腐蚀;  
即使在形成敷铜箔层合板时铜箔与含有机酸的清漆接  
触,粘合强度仍足够。即使该铜箔制得的印刷线路板长  
期置于高温环境,也不会发生由铜电路与基材间界面恶  
化而导致铜电路从基材上起浮泡。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于印刷线路板的铜箔，它包含：

铜箔，

5      合金层(A)，它包含铜、锌、锡和镍，该层形成于铜箔的一面上，和  
铬酸盐层，它形成于合金层(A)的一面上，所述面要与用于印刷线路板的基  
材层合。

2. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中合金层(A)是通过于  
80-260℃加热形成于铜箔一面上的锌-锡镀敷层和锌-镍镀敷层而得到的。

10      3. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中合金层(A)中镀敷镍的  
量在 1-30 mg/m<sup>2</sup> 的范围内。

4. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中合金层(A)中镀敷锌的  
量在 1-30 mg/m<sup>2</sup> 的范围内。

15      5. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中合金层(A)中镀敷锡的  
量在 1-20 mg/m<sup>2</sup> 的范围内。

6. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中铬酸盐层中铬的量在  
0.1-20 mg/m<sup>2</sup> 的范围内。

7. 如权利要求 1 所述的用于印刷线路板的铜箔，它还具有位于铬酸盐层一  
面上的硅烷偶合剂层。

20      8. 如权利要求 7 所述的用于印刷线路板的铜箔，其中硅烷偶合剂层中硅的  
量在 0.15-20 mg/m<sup>2</sup> 的范围内。

9. 一种制备用于印刷线路板的铜箔的方法，包括：

在铜箔的一面上镀敷锌-镍层，

然后在锌-镍层上镀敷锌-锡层，

25      再进一步在锌-锡层上淀积铬酸盐层，和  
于 80-260℃加热该铜箔。

10. 一种制备用于印刷线路板的铜箔的方法，包括：

在铜箔的一面上镀敷锌-锡层，

然后在锌-锡层上镀敷锌-镍层，

30      再进一步在锌-镍层上淀积铬酸盐层，和  
于 80-260℃加热该铜箔。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的制备用于印刷线路板的铜箔的方法，其特征  
在于在淀积铬酸盐层之后，施用硅烷偶合剂层，然后于 80-260℃加热该铜箔。

具有优良的耐化学性和耐热性的  
用于印刷线路板的铜箔

5

本发明涉及具有优良的耐化学性和耐热性的用于制备印刷线路板的铜箔以及制造该铜箔的方法。

10 更具体而言，本发明涉及这样一种铜箔，即使印刷线路板是用经长期贮存的铜箔制得的，铜箔和线路板基材之间的界面几乎不会被化学试剂(如氯化铜水溶液或过硫酸铵水溶液)所腐蚀。铜箔对由含有机酸(如丙烯酸)的清漆制得的线路板基材有足够的粘合强度。此外，即使将用该铜箔制得的印刷线路板长时间暴露于高温中(如在汽车的发动机室内)，电路图案与基材之间的粘合强度不会有很大的恶化，因此不会发生电路图案从基材上起浮泡的现象。

15 印刷线路板具有由绝缘树脂(如环氧树脂)制得的基材和被蚀刻至具有所需图案的铜箔(它可以由例如减除过程(subtractive process)制得)。在通常的减除过程中，通过热压将两片铜箔层压在预浸渍体的两面上，形成由固化预浸渍体作为基材的敷铜箔层合板。在该敷铜箔层合板上开孔，然后进行无电镀敷，接着电镀，将基材两面上的铜箔电连接起来。用光敏抗蚀剂涂覆铜箔表面，然后使其暴露于紫外光下以产生所需的抗蚀图形。然后用酸性或碱性蚀刻剂对铜进行蚀刻，形成所需布线图案。在具有布线图案的印刷线路板上安放电子器件和/或元件等，制得印刷线路板。

25 为了增强基材和铜箔之间的粘合强度，用于印刷线路板的铜箔的表面通常用各种化学或电化学技术进行处理，例如粘合力增强处理(所谓“燃烧镀敷(burning plating)”处理)，通过该处理在铜箔表面上形成粒状铜淀积物，如结节状铜淀积物(细粒簇状淀积物)或者晶须状铜淀积物。此外，在铜箔表面上形成一层铬酸盐层(chromate layer)以防止在使用酸性蚀刻溶液或碱性蚀刻溶液进行蚀刻过程中由于底蚀所导致的铜布线图案和基材之间的粘合强度恶化。此外，还在铜箔表面上镀敷镀锌层，以增强层合板的耐热性。

30 随着近年来铜箔市场的全球化发展，铜箔的出口增加，因此铜箔会在各种情况下长时间贮存。

已经有多种树脂被用作基材的材料，不仅是迄今为止广泛使用的环氧树脂基

材，而且还有由含有机酸的清漆制得的其它树脂。例如，近年来，一种敷铜箔层合板是通过将铜箔连续层合在浸渍有用于丙烯酸类树脂的清漆（它含有丙烯酸）的纤维基材的两面上，并固化该清漆而制得的。在这种情况下，铜箔必然在固化条件下与清漆中所含的有机酸接触。

5 印刷线路板有时会经历热加工，如在其上安装电子器件时进行的焊接和阻焊剂固化。此外，实践中印刷线路板有时会长期放置在高温环境中，如汽车的发动机室。

因此，需要具有优良的耐化学性和耐热性的铜箔。

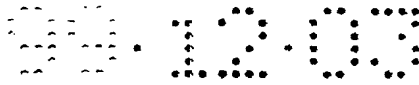
10 然而，在进行了粘合力增强处理、电镀锌和铬酸盐处理的常规铜箔中，没有发现一种同时具有优良的耐化学性和耐热性的铜箔。

例如，通常用于制备印刷线路板的铜箔具有  $31-600 \text{ mg/m}^2$  电镀锌、 $10-100 \text{ mg/m}^2$ （以砷原子计）的砷铜合金和  $1-20 \text{ mg/m}^2$ （以铬计）的镀敷铬酸盐，还具有硅烷偶合剂。但是在形成敷铜箔层合板的过程中当铜箔与含有机酸的清漆（如丙烯酸类树脂）接触时，铜箔和基材之间的粘合强度不足。此外，即使铜箔与主  
15 要由环氧树脂制得的基材层合，铜箔和该基材之间的粘合强度会在蚀刻过程中或之后由于与酸性溶液或碱性溶液接触而变差。

此外，通常使用的另一种铜箔具有  $1-30 \text{ mg/m}^2$  镀敷锌和  $1-20 \text{ mg/m}^2$ （以铬计）的铬酸盐。然而，在形成敷铜箔层合板的过程中当铜箔与含有机酸的清漆接触时，酸会侵蚀锌层。结果，不能得到基材和铜箔之间足够的粘合强度。上述这  
20 些问题是由于常规铜箔耐化学性非常差所导致的。

此外，当上述铜箔与主要由溴化环氧树脂制得的基材层合时，耐热性不足，这使得铜电路与基材之间的粘合强度会在印刷线路板处于汽车的发动机室中长期加热的过程中恶化，最后铜电路从基材上起浮泡。

在日本专利公开 No. 231161/1995 中，提出了一种具有优良的耐热性的铜箔，  
25 该铜箔具有铜-锌-锡或铜-锌-镍的三元合金层，还具有在合金层表面上的铬酸盐层。然而，该铜箔在长期贮存之后其耐酸性并不总是令人满意的。耐酸性不尽如人意的原因可能是在长期贮存过程中，有过量的锌从三元合金层（如铜-锌-锡合金层或铜-锌-镍合金层）扩散到铜箔中。同时铜从铜箔中扩散到合金层中。因此减弱了合金层的耐化学性能。此外，在形成敷铜箔层合板的过程中当上述铜箔与  
30 含有机酸的清漆（如用于丙烯酸类树脂的清漆，它含有丙烯酸）接触时，基材与铜箔的界面会在清漆固化之前或固化过程中被酸侵蚀。由于这一原因，很难保持基材和铜箔之间足够的粘合强度，结果所得印刷线路板的性能也是不够好的。



本发明的一个目的是提供一种用于印刷线路板的铜箔，它具有以下特点：

即使印刷线路板是用经长期贮存的该铜箔制得的，铜电路和基材之间的界面也不会被酸性溶液（如氯化铜水溶液）或碱性溶液（如过硫酸铵水溶液）腐蚀；

即使在形成敷铜箔层合板的过程中该铜箔与含有机酸的清漆（如含有丙烯酸  
5 的用于丙烯酸类树脂的清漆）接触，铜箔和基材的界面也几乎不会由于有机酸而变差，它们之间的粘合强度是足够的；和

即使将用该铜箔制得的印刷线路板长时间置于高温环境中（如置于汽车的发动机室中），铜电路和基材之间的界面也不会有多大的恶化，因此也不会发生铜电路从基材上起浮泡的现象。

10 本发明的另一个目的是提供一种制造上述铜箔的方法。

本发明的用于印刷线路板的铜箔包含铜箔、形成于铜箔一面上的合金层(A)（包括铜、锌、锡和镍）和形成于合金层(A)一面上的铬酸盐层，所述面要与用于印刷线路板的基材层合。

合金层(A)较好的是通过于 80-260℃加热形成于铜箔上的锌-锡层和锌-镍层  
15 而得到的。

本发明的铜箔还可以具有位于铬酸盐层一面上的硅烷偶合剂层。

本发明的用于印刷线路板的铜箔在长期贮存后仍具有优良的耐化学性。

即使在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸的清漆（如用于丙烯酸类树脂的清漆）接触，基材和铜箔之间的粘合强度仍是足够的。此外，在层合铜并  
20 制作布线图案之后，铜布线图案和基材之间的界面显示优良的耐化学性。这就是说，通过使用本发明的铜箔，几乎不会发生所得印刷线路板中铜(布线)图案和基材之间的界面被酸性溶液（如氯化铜水溶液）或碱性溶液（如过硫酸铵水溶液）腐蚀的现象，因此铜布线图案和基材之间可以保持优良的粘合强度。

本发明的用于印刷线路板的铜箔显示优良的耐热性。由于这一原因，即使将  
25 用本发明铜箔制得的印刷线路板长时间置于汽车的发动机室并处于高温环境中，铜电路和基材之间的界面也几乎不会恶化，因此可以保持铜电路与基材的高剥离强度。

图 1 是本发明用于印刷线路板的铜箔的较佳实施方案的剖视示意图。

图 2 是本发明用于印刷线路板的铜箔的另一个实施方案的剖视示意图。

30 以下对本发明的用于印刷线路板的铜箔作详细说明。

### 用于印刷线路板的铜箔

图 1 是本发明用于印刷线路板的铜箔的较佳实施方案的剖视示意图。

在该实施方案中，用于印刷线路板的铜箔包含铜箔 1、形成于铜箔 1 一面上的合金层 2 和形成于层 2 一面上的铬酸盐层 3，所述铬酸盐层 3 的表面要与用于印刷线路板的基材接触。

所有等级的铜箔都可用作铜箔 1，没有任何限制。例如可以使用轧制铜箔 (rolled copper foil) 和电沉积铜箔。铜箔与用于印刷线路板的基材接触的一面可以是无光面或光泽面。在铜箔 1 和合金层 2 之间可以进行粘合力增强处理，以增强对基材的粘合强度。

10 形成于铜箔 1 上的合金层 2 包含铜、锌、锡和镍。

合金层 2 中锌的量为每单位面积( $\text{m}^2$ )铜箔 1-30 mg，较好为 10-22 mg。当锌的量低于  $1 \text{ mg/m}^2$  时，在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸（如丙烯酸）的清漆接触会使敷铜箔层合板中铜箔与基材之间的粘合强度不足，且耐热性非常差。当锌的量超过  $30 \text{ mg/m}^2$  时，界面的耐化学性（尤其是耐盐酸性能）不足。

15 合金层 2 中镍的量要求是每单位面积( $\text{m}^2$ )铜箔为 1-30 mg，较好为 8-20 mg。当镍的量低于  $1 \text{ mg/m}^2$  时，在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸的清漆接触会使铜箔与基材之间的粘合强度不足，且耐热性和耐化学性差。当镍的量超过  $30 \text{ mg/m}^2$  时，在碱性蚀刻后会发生“变黑”现象，即一部分 Ni 没有被蚀刻去而是留在了基材上。

20 合金层 2 中锡的量要求为每单位面积( $\text{m}^2$ )铜箔 1-20 mg，较好为 2-10 mg。当锡的量低于  $1 \text{ mg/m}^2$  时，耐热性非常差。当锡的量超过  $20 \text{ mg/m}^2$  时，耐化学性不足。

合金层 2 中锌与锡的重量比( $\text{Zn/Sn}$ )要求在 20/1 至 1/20 的范围内，较好为 10/2 至 4/10。

25 合金层 2 中锌与镍的重量比( $\text{Zn/Ni}$ )要求在 30/1 至 1/30 的范围内，较好为 10/8 至 4/20。

合金层 2 包含铜、锌、锡和镍四种金属作为主要组分，该层可以是铜-锌-锡-镍的四元合金或者可以是这四种金属的混合物。此外，合金层可以是铜-锌-锡的三元合金和铜-锌-镍三元合金的混合物，可以是铜-锌-锡三元合金和锌-镍二元合金的混合物，或者可以是铜-锌-镍三元合金和锌-锡二元合金的混合物。

30 由于包含铜、锌、锡和镍的合金层 2 形成于铜箔的表面上，因此即使是使用经长期贮存的铜箔也可以保持铜箔的耐热性和耐酸性。

合金层 2 较好的是如下形成：进行锌-镍镀敷和锌-锡镀敷，较好的是先进行锌-镍镀敷再进行锌-锡镀敷，于 80-260℃加热，较好是于 130-200℃加热。认为由于加热发生如下金属扩散：锌和锡适度地从合金层扩散入铜箔和在合金层之间扩散。锡适度地从锌-锡合金层扩散到锌-镍合金层，再扩散入铜箔，而铜从铜箔扩散到合金层中。

而镍既不从锌-镍合金层扩散入锌-锡合金层，也不扩散入铜箔，因此，所得的铜-锌-锡-镍合金层 2 具有层状的富含镍的部分。由于镍控制着加热时锌和锡经过和/或源自锌-镍层的扩散或者在铜箔长期贮存期间锌和锡经过和/或源自富含镍部分的扩散，因此较好的是在锌-锡镀敷之前先进行锌-镍镀敷。

10 Zn-Sn 层可以使用以下条件进行镀敷：

焦磷酸锌：12-25 克/升

焦磷酸亚锡(stannous pyrophosphate)：1-10 克/升

焦磷酸钾：50-300 克/升

pH：9-12

15 溶液温度：15-30℃

锡酸钾可以用来代替焦磷酸亚锡。

锌-镍层可以使用以下条件进行镀敷：

焦磷酸锌：12-25 克/升

硫酸镍：5-50 克/升

20 焦磷酸钾：50-300 克/升

pH：8-11

溶液温度：15-40℃

可以使用氯化镍代替硫酸镍。

25 由于形成于铜箔上的这层合金层 2，铜箔的耐热性和耐化学性得到增强。原因可能是较容易发生锌和铜或者锡和铜的逆向扩散，但是镍和铜的逆向扩散要困难得多。通过形成锌-锡-镍三元合金，三元合金和铜箔 1 之间的过量的锌和铜以及锡和铜的逆向扩散通过镍的存在加以控制，由此确保了抵抗化学试剂（如盐酸）的屏障效应。

30 在本发明中，铬酸盐层 3 形成于合金层 2 的表面上。以铬原子计，铬酸盐层 3 的量较好是 0.1-20 mg/m<sup>2</sup>，更好是 2-6 mg/m<sup>2</sup>。

在本发明中，较好的是在铬酸盐层 3 的表面上再形成一层硅烷偶合剂层 4，如图 2 所示。参见图 2，标号 1 表示铜箔、标号 2 表示合金层，标号 3 表示铬酸



盐层，与图 1 中相同。

常规的硅烷偶合剂都可以用作本发明的硅烷偶合剂，没有任何限制。它们的例子包括环氧烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷氧基硅烷和巯基烷氧基硅烷。这些硅烷偶合剂可以两种或多种结合使用。

5 硅烷偶合剂层的用量，以硅原子计，较好的是 0.15-20 mg/m<sup>2</sup>，更好是 0.3-2.0 mg/m<sup>2</sup>。

由于形成了硅烷偶合剂层 4，铜箔和基材之间的粘合强度可以得到进一步的增强。

在本发明中，硅烷偶合剂层可以包含铬(VI)化合物。

10 这一上述用于印刷线路板的铜箔具有优良的对基材的粘合强度，即使在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸（如丙烯酸）的清漆接触，在作为基材材料的清漆和铜箔间的界面上也不会发生由有机酸导致的箔的腐蚀。

本发明的用于印刷线路板的铜箔可以通过例如以下方法制得。

#### 15 用于印刷线路板的铜箔的制备方法

本发明的用于印刷线路板的铜箔的制备方法包括：

用包含锌、锡和镍的合金镀敷铜箔，在铜箔的一面上形成合金层，所述面要与用于印刷线路板的基材粘合，

进行铬酸盐处理，和

20 于 80-260℃加热铜箔。

在本发明中，如上所述，可以预先在待粘合的铜箔表面上进行粘合力增强处理。该粘合力增强处理可以用两步镀敷法来进行，如描述于日本专利公开 No. 231161/1995 的方法。在该方法中，粘合力增强处理如下进行：在第一步镀敷中电沉积细粒，在第二步镀敷中形成覆盖层以防止结节状铜的分离。此外，粘合力  
25 增强处理可以通过在铜箔上电沉积晶须铜淀积物来进行（参见 JP-B-41196 (1981)）。

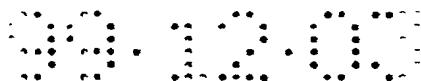
在本发明中，首先将包含锌、锡和镍的合金层镀敷在铜箔上。

这一包含锌、锡和镍的层例如通过在铜箔上镀敷锌-镍然后再在其上镀敷锌-锡来形成。

30 锌-镍通常在以下条件下进行镀敷：

焦磷酸锌：12-25 克/升

硫酸镍：5-50 克/升



焦磷酸钾：50-300 克/升

pH：8-11

溶液温度：15-40℃

可以用氯化镍代替硫酸镍。

5 在镀敷中，电流密度较好是 3-10 A/dm<sup>2</sup>。镀敷时间较好为 1-8 秒。

通过锌-镍镀敷，在铜箔的表面上形成锌-镍合金层。合金层的组成可以通过变化镍和锌的浓度比来加以控制。

然后，在具有锌-镍合金层的铜箔上镀敷一层锌-锡合金层。

可以在例如以下条件下镀敷锌-锡：

10 焦磷酸锌：12-25 克/升

焦磷酸亚锡：1-10 克/升

焦磷酸钾：50-300 克/升

pH：9-12

溶液温度：15-30℃

15 可以使用锡酸钾代替焦磷酸亚锡。

在镀敷中，电流密度较好是 3-10 A/dm<sup>2</sup>。镀敷时间较好为 1-8 秒。

包含锌、锡和镍的合金层可以通过先用锌-锡合金镀敷铜箔再用锌-镍合金镀敷而形成。通过这些镀敷操作，锌-锡合金层形成于铜箔的表面上，而锌-镍合金层形成于锌-锡合金层的表面上。此处所用的镀敷溶液与前述所用的相同。

20 包含锌、锡和镍的层也可以通过使用一种镀敷溶液进行锌-锡-镍镀敷来形成，所述镀敷溶液含有上述焦磷酸锌、焦磷酸亚锡、硫酸镍和焦磷酸钾。按照该方法，在铜箔表面上形成锌-锡-镍三元合金层。

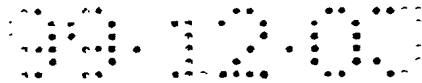
在本发明中，然后在包含锌、锡和镍的合金层的表面上形成一层铬酸盐层。

25 进行铬酸盐处理的电流密度为 0.1-3 A/dm<sup>2</sup>，所用的电解溶液通常含有 0.2-5 克/升的铬酐，pH 为 9-13。处理时间较好为 1-8 秒。

在铬酸盐处理之后，如有必要可以进行硅烷偶合剂处理。

常规的硅烷偶合剂都可以用作本发明的硅烷偶合剂，没有任何限制。它们的例子包括环氧烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷氧基硅烷和巯基烷氧基硅烷。这些硅烷偶合剂可以两种或多种结合使用。

30 硅烷偶合剂通常以水溶液和/或有机溶液的形式使用。硅烷偶合剂的浓度较好为 0.01-30 克/升，更好为 0.1-10 克/升。当硅烷偶合剂的浓度低于 0.01 克/升时，铜箔和基材之间的粘合强度会不足。当硅烷偶合剂的浓度超过 30 克/升时，铜箔



的表面会具有被认为是分解的硅烷偶合剂的污迹。

硅烷偶合处理可以通过涂覆 0-40℃ 的温度（较好为 5-30℃）下的硅烷偶合剂的水溶液来进行。当温度低于 0℃ 时，溶液有时会结冰。当温度高于 40℃ 时，箔的表面会具有被认为是分解的硅烷偶合剂的污迹。

5 在铬酸盐处理（如有必要时进行硅烷偶合处理）之后，加热铜箔以使其表面温度在 80-260℃ 的范围内，较好为 130-200℃。通过加热，锌和锡适度地从至少一层先前形成的合金层扩散入其它合金层和铜箔中，而铜从铜箔扩散入合金层中与之交换，形成包含铜、锌、锡和镍的合金层。镍几乎不从一层或多层合金层中扩散入铜箔中，也不扩散入合金层内。

10 当加热温度低于 80℃ 时，由于扩散不足而不能形成含铜的合金层。当加热温度高于 260℃ 时，铬酸盐层会被破坏。

也可以在通过热压将铜箔层压到基材上时进行加热。

加热会导致锌-锡-镍镀敷层和铜箔表面内的金属扩散以形成一层铜-锌-锡-镍的四元合金层，会导致锌-锡镀敷层和铜-锌-锡三元合金层内的金属扩散，或者锌-镍镀敷层和铜-锌-镍三元合金层内的金属扩散。

15

### 敷铜箔层合板

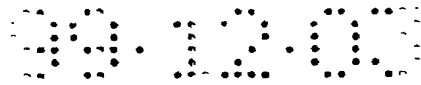
然后将如上得到的用于印刷线路板的铜箔层合到基材上以制得敷铜箔层合板。

20 敷铜箔层合板可以间歇或连续制备。在间歇式制备的一个实施方案中，通过将铜箔和预浸渍体保持于压力为 20 kg/cm<sup>2</sup>、温度为 170℃ 的条件下 1 小时，制得敷铜箔层合板。在连续制备的一个实施方案中，使用一对薄片轧辊将浸渍有清漆的玻璃布与两片铜箔连续层压，使得玻璃布被夹在第一铜箔和第二铜箔之间。然后，用输送机将玻璃布运送经过温度为 160℃ 的炉子 30 分钟，不外加压力，由此制得敷铜箔层合板。（参见 JP-B-2963165）。

25

在上述间歇式制造过程中，将环氧树脂或类似物质用于印刷线路板所用的预浸渍体。在上述连续制备过程中，将环氧树脂或含有机酸的清漆（如含丙烯酸类的用于丙烯酸类树脂的清漆）用作基材的材料。

通常对如此制得的双面敷有铜箔的层合板钻孔，然后进行铜的无电镀敷和电  
30 镀，使层合在基材两面上的铜箔电连接起来，然后在其上形成抗蚀刻图案。此后，用酸性蚀刻溶液（如氯化铜水溶液）或碱性蚀刻溶液（如过硫酸铵水溶液）对设计成为导线间空间的铜箔部分进行蚀刻，形成布线图案。



在形成布线图案以后，向该布线图案施涂阻焊剂并固化。然后安装电子器件，由此得到双面印刷线路板。

通过重复铜箔与基材的层合以及对铜箔进行蚀刻这些操作，然后进行钻孔、无电镀敷和电镀操作，可以得到多层印刷线路板。

5 在用本发明铜箔制得的印刷线路板中，铜箔和基材之间的界面不会被酸（如氯化铜水溶液或丙烯酸）和碱性溶液（如过硫酸铵水溶液）所腐蚀，铜箔与基材的粘合强度是足够的。

此外，即使本发明的用于印刷线路板的铜箔长时间贮存，铜箔与基材的粘合强度也是足够的。

10 而且，即使将用本发明铜箔制得的印刷线路板长时间置于高温环境中（如在汽车的发动机室中），铜电路和基材之间的界面并没有多少热退化，因此不发生铜电路从基材上起浮泡。

而且，本发明的铜箔在敷铜箔层合板中显示优良的对基材的粘合强度，即使在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸的清漆（如用于丙烯酸类树脂的清漆）接触，铜箔也显示优良的对基材的粘合强度。

15 参考以下实施例对本发明作进一步的说明，但是应该理解，本发明绝对不受这些实施例的限制。

## 20 实施例 1

将一块未经钝化的  $270 \text{ g/m}^2$  的铜箔（标称厚度为  $35 \mu\text{m}$ ）使用含有 12 克/升铜和 180 克/升硫酸、浴温为  $30^\circ\text{C}$  的镀铜浴，以  $30 \text{ A/dm}^2$  的电流密度用铜进行电镀 4 秒种。然后，使用含有 70 克/升铜和 180 克/升硫酸、浴温为  $48^\circ\text{C}$  的镀敷浴以  $32 \text{ A/dm}^2$  的电流密度进一步对铜箔电镀铜，对其进行粘合力增强处理。然后，

25 进行以下处理。

### 1. 锌-镍镀敷

在以下条件下用锌-镍合金镀敷铜箔。

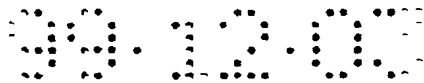
焦磷酸锌：20 克/升

硫酸镍：10 克/升

30 焦磷酸钾：100 克/升

pH：10

浴温： $30^\circ\text{C}$



电流密度:  $0.2 \text{ A/dm}^2$

镀敷时间: 10 秒

在如此形成的锌-镍镀敷层中, 锌的量为  $8 \text{ mg/m}^2$ , 镍的量为  $15 \text{ mg/m}^2$ 。

## 2. 锌-锡镀敷

5 在以下条件下进一步用锌-锡合金镀敷铜箔。

焦磷酸锌: 20 克/升

焦磷酸亚锡: 10 克/升

焦磷酸钾: 100 克/升

pH: 10

10 浴温:  $30^\circ\text{C}$

电流密度:  $0.2 \text{ A/dm}^2$

镀敷时间: 10 秒。

在如此得到锌-锡镀敷层中, 锌的量为  $7 \text{ mg/m}^2$ , 锡的量为  $5 \text{ mg/m}^2$ 。

## 3. 铬酸盐处理

15 在形成锌-锡层以后, 用水漂洗铜箔, 在电流密度为  $0.2 \text{ A/dm}^2$ 、镀敷时间为 10 秒的条件下使用含 10 克/升铬酐的水溶液进行铬酸盐处理。

如此形成的铬酸盐层的量是  $5 \text{ mg/m}^2$ , 以铬原子计。

## 4. 硅烷偶合剂处理

20 用浓度为 2 克/升的环氧硅烷偶合剂 (KBM-403, 购自 Shinetsu Silicon K.K.) 的水溶液 (溶液温度:  $20^\circ\text{C}$ ) 处理 (涂覆) 铬酸盐层的表面, 形成硅烷偶合剂层。

如此形成的硅烷偶合剂层的量是  $0.8 \text{ mg/m}^2$ , 以硅原子计。

## 5. 加热 (干燥)

在形成硅烷偶合剂层之后, 于  $130^\circ\text{C}$  的表面温度进行加热。

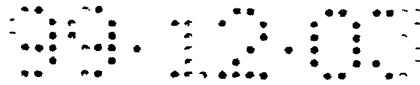
由此得到重量为  $285 \text{ g/m}^2$  的用于印刷线路板的铜箔。

25 然后, 在压力为  $20 \text{ kg/cm}^2$ 、温度为  $165^\circ\text{C}$  的条件下将铜箔与玻璃环氧化物预浸渍体进行层压, 层压时间为 1 小时, 得到敷铜箔层合板。

试验敷铜箔层合板由于盐酸水溶液腐蚀而导致的粘合强度下降 (浸入 HCL 后剥离强度的损失), 将其作为耐化学性的表征。测量高温长期处理后的粘合强度, 作为耐热性的表征。

30 通过常规蚀刻方法制备试验样品。

使用具有宽 0.2 毫米、长 50 毫米图案的试验样品进行耐化学性的测量。使用具有宽 10 毫米、长 150 毫米图案的试验样品进行耐热性的测量。



### 浸入 HCL 后剥离强度的损失

通过剥离试验机测量试验样品在层压后的剥离强度 A (kgf/cm)和试验样品在浸入 25℃的 18%盐酸水溶液 60 分钟后的剥离强度 B (kgf/cm)。粘合强度的劣化使用下式以浸入 HCL 后剥离强度的损失(C%)进行计算:

5         $C(\%) = ((A-B)/A) \times 100$

此外,用如上相同的方式测量使用在 40℃、相对湿度为 90%的条件下贮存 3 个月的铜箔制得的层合板在浸入 HCL 后剥离强度的损失。

### 耐热性

10        将试验样品保持在 177℃的强制循环型高温炉中 240 小时,然后用剥离试验机测量剥离强度。

### 锌的洗脱比

15        在将铜箔浸入 1 摩尔/升 (20℃)的丙烯酸水溶液之前和浸入 30 秒之后测量铜箔上锌的量。由测量值确定锌的洗脱比(%),作为铜箔和由用于丙烯酸类树脂的清漆(它含有丙烯酸)制得的基材之间的剥离强度的代用表征。锌的洗脱比低表示铜箔和该基材之间的剥离强度高。

结果示于表 1 中。

### 20        实施例 2

重复实施例 1 的方法,不同的是如表 1 所示增加镀敷锌的用量,而且在形成硅烷偶合剂层之后,于 200℃的表面温度进行加热。

由此得到重量为 285 g/m<sup>2</sup> 的用于印刷线路板的铜箔。

25        使用该铜箔按实施例 1 相同的方法制备敷铜箔层合板。然后,使用该敷铜箔层合板按实施例 1 相同的方法制得试验样品,接着进行试验。

结果列于表 1 中。

### 比较例 1

30        按实施例 1 相同的方法制备用于印刷线路板的铜箔,不同的是不形成锌-镍镀敷层,而且表面温度变为 100℃。

使用该铜箔按实施例 1 相同的方法制备敷铜箔层合板。然后,使用该敷铜箔层合板按实施例 1 相同的方法制得试验样品,接着进行试验。

结果列于表 1 中。

### 比较例 2

5 将与实施例 1 所用相同的经过粘合力增强处理的铜箔用含有 20 克/升焦磷酸锌和 200 克/升焦磷酸钾、pH 值为 10、浴温为 30℃的镀敷浴，在电流密度为 0.2 A/dm<sup>2</sup>、镀敷时间为 7 秒的条件下电镀锌。

镀敷锌的量为 500 mg/m<sup>2</sup>。

随后，按实施例 1 相同的方法进行铬酸盐处理，然后于 100℃的表面温度进行加热。

10 用如此制得的铜箔按实施例 1 相同的方法制备敷铜箔层合板。然后，使用该敷铜箔层合板按实施例 1 相同的方法制得试验样品，接着进行试验。

结果示于表 1。

### 比较例 3

15 将一块未经钝化的 270 g/m<sup>2</sup> 的铜箔（标称厚度为 0.035 毫米）使用含有 12 克/升铜和 180 克/升硫酸、浴温为 30℃的镀敷浴，以 30 A/dm<sup>2</sup> 的电流密度用铜进行电镀 4 秒种。然后，使用含有 70 克/升铜和 180 克/升硫酸、浴温为 48℃的镀敷浴以 32 A/dm<sup>2</sup> 的电流密度对该铜箔电镀铜，对其进行粘合力增强处理。然后，进行以下处理。

#### 20 1. 锌-锡镀敷

在以下条件下用锌-锡合金镀敷铜箔。

锌：6 克/升

锡：1 克/升

焦磷酸钾：100 克/升

25 pH：10.5

浴温：25℃

电流密度：6 A/dm<sup>2</sup>

镀敷时间：2 秒。

在如此得到锌-锡镀敷层中，锌的量为 450 mg/m<sup>2</sup>，锡的量为 18 mg/m<sup>2</sup>。

#### 30 2. 铬酸盐处理

在镀敷锌-锡层以后，用水漂洗铜箔。然后，在电流密度为 1.5 A/dm<sup>2</sup> 的条件下使用含 10 克/升 CrO<sub>3</sub> 的水溶液(pH：12)进行铬酸盐处理 4 秒种。



如此形成的铬酸盐层的量是  $5 \text{ mg/m}^2$ ，以铬原子计。

### 3. 硅烷偶合剂处理

用浓度为 2 克/升的环氧硅烷偶合剂 (KBM-403, 购自 Shinetsu Silicon K.K.) 的水溶液 (溶液温度:  $20^\circ\text{C}$ ) 涂覆铬酸盐层的表面, 形成硅烷偶合剂层。

5 如此形成的硅烷偶合剂层的量是  $0.8 \text{ mg/m}^2$ ，以硅原子计。

在形成硅烷偶合剂层之后, 于  $200^\circ\text{C}$  的表面温度进行加热。

使用得到的用于印刷线路板的铜箔, 按实施例 1 相同的方法制备试验样品, 接着进行评定试验。

结果见表 1。

10

### 比较例 4

按实施例 1 相同的方法制备用于印刷线路板的铜箔, 不同的是不形成锌-锡镀敷层, 而且表面温度变为  $200^\circ\text{C}$ 。

15 使用该铜箔按实施例 1 相同的方法制备敷铜箔层合板。然后, 使用该敷铜箔层合板按实施例 1 相同的方法制备试验样品, 接着进行试验。

结果示于表 1。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4
镍 ( $\text{mg/m}^2$ )	15	15	-	-	-	15
锌 ( $\text{mg/m}^2$ )	15	20	10	500	450	15
锡 ( $\text{mg/m}^2$ )	5	5	5	-	18	-
铬酸盐 ( $\text{mg/m}^2$ )	5	5	5	5	5	5
硅烷偶合剂( $\text{mg/m}^2$ )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
浸入 HCL 后剥离强度的损失 (%)	3	5	15	75	5	5
经长期贮存的箔浸入 HCL 后 剥离强度的损失 (%)	3	4	20	80	20	5
表面温度 ( $^\circ\text{C}$ )	130	200	100	100	200	200
热处理后的剥离强度 ( $\text{kgf/cm}$ )	0.6	0.7	0.02	0.6	0.6	0.3
锌洗脱比 (%)	3.5	3.8	18	13	15	3.7



如表 1 可见, 本发明的铜箔即使在长期贮存之后, 其浸入 HCL 后剥离强度的损失仍非常低。此外, 它们与丙烯酸水溶液接触时的锌洗脱比非常低。而且, 它们在热处理后保持高剥离强度。

5 由以上这些可见明显地得出以下结论。本发明的铜箔即使在长期贮存之后仍具有优良的耐盐酸侵蚀的性能。此外, 本发明的铜箔与丙烯酸水溶液接触时锌的洗脱比低, 因此即使在形成敷铜箔层合板的过程中铜箔与含有机酸(如丙烯酸等)的清漆接触, 它仍显示对基材的足够的粘合强度。因此, 由本发明铜箔制得的敷铜箔层合板在蚀刻过程中铜箔和基材间的界面较少被酸性蚀刻溶液或碱性蚀刻溶液所腐蚀。而且, 用该敷铜箔层合板制得的印刷线路板即使长时间置于汽车的发  
10 动机室中, 由于铜电路与基材之间优良的粘合强度铜电路也不会从基材上起浮泡。

49.12.03

# 说明书附图

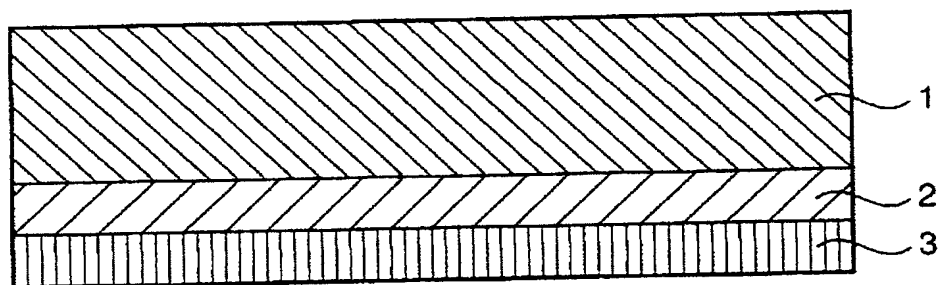


图 1

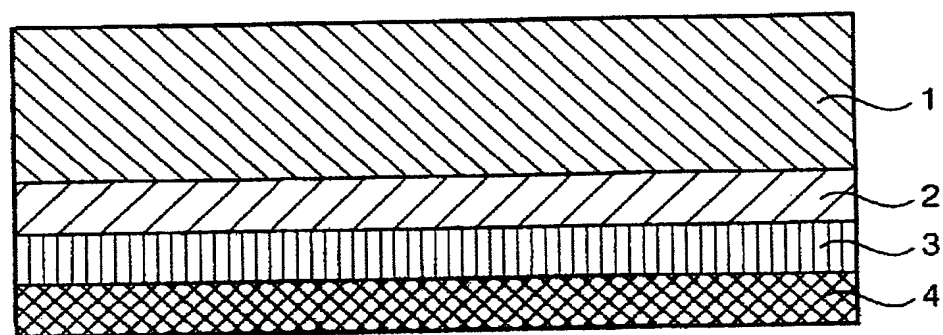


图 2